

14. 7. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 4 年    3 月 1 9 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 4 - 0 7 9 8 8 3  
Application Number:  
[ST. 10/C]:      [ J P 2 0 0 4 - 0 7 9 8 8 3 ]

REC'D 10 SEP 2004

WIPO

PCT

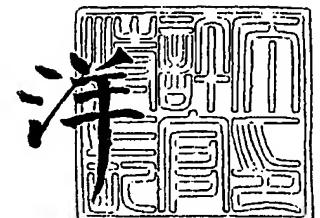
出 願 人      宇 部 興 産 株 式 会 社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年    8 月 2 7 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 TSP040302  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C07D309/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5  
                        宇部興産株式会社 宇部研究所内  
    【氏名】 西野 繁栄  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5  
                        宇部興産株式会社 宇部研究所内  
    【氏名】 弘津 健二  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5  
                        宇部興産株式会社 宇部研究所内  
    【氏名】 島 秀好  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5  
                        宇部興産株式会社 宇部研究所内  
    【氏名】 鈴木 忍  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000000206  
    【氏名又は名称】 宇部興産株式会社  
    【代表者】 常見 和正  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 012254  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

一般式 (1)

【化 1】



(式中、R は、炭化水素基、X は、有機スルホン酸基を示す。)  
で示される2-置換テトラヒドロピラン-4-スルホネート。

【請求項 2】

3-ブテン-1-オールに、一般式 (2)

【化 2】



(式中、R は、前記と同義である。)  
で示されるアルデヒド化合物及び有機スルホン酸を反応させることを特徴とする、2-置換  
テトラヒドロピラン-4-スルホネートの製法。

【請求項 3】

反応を有機溶媒中で行う請求項 2 記載の2-置換テトラヒドロピラン-4-スルホネートの  
製法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】2-置換テトラヒドロピラニル-4-スルホネート及びその製法

## 【技術分野】

【0001】

本発明は、2-置換テトラヒドロピラニル-4-スルホネート及びその製法に関する。2-置換テトラヒドロピラニル-4-スルホネートは、医薬・農薬等の原料や合成中間体として有用な化合物である。

## 【背景技術】

【0002】

従来、2-置換テトラヒドロピラニル-4-スルホネート及びその製法については全く知られていなかった。

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明の課題は、即ち、上記問題点を解決し、温和な条件下、簡便な方法によって、2-置換テトラヒドロピラニル-4-スルホネートを高収率で製造出来る、工業的に好適な2-置換テトラヒドロピラニル-4-スルホネート及びその製法を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明の課題は、一般式(1)

【0005】

【化1】



【0006】

(式中、Rは、炭化水素基、Xは、有機スルホン酸基を示す。)

で示される2-置換テトラヒドロピラニル-4-スルホネートによって解決される。

【0007】

本発明の課題は、又、3-ブテン-1-オールに、一般式(2)

【0008】

【化2】



【0009】

(式中、Rは、前記と同義である。)

で示されるアルデヒド化合物及び有機スルホン酸を反応させることを特徴とする、2-置換テトラヒドロピラニル-4-スルホネートの製法によっても解決される。

## 【発明の効果】

【0010】

本発明により、温和な条件下、簡便な方法によって、2-置換-テトラヒドロピラニル-4-スルホネートを高収率で製造出来る、工業的に好適な2-置換-テトラヒドロピラニル-4-スルホネートの製法を提供することが出来る。

## 【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の2-置換テトラヒドロピラニル-4-スルホネートは、前記の一般式(1)で示される。その一般式(1)において、Rは、炭化水素基であり、炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基

；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；フェニル基、トリル基、ナフチル基等のアリール基が挙げられる。なお、これらの基は、各種異性体も含む。

【0012】

Xは、メタンスルホン酸基、エタンスルホン酸基、トリフルオロメタンスルホン酸基等のアルキルスルホン酸基；ベンゼンスルホン酸基、p-トルエンスルホン酸基、p-クロロベンゼンスルホン酸基、p-プロモベンゼンスルホン酸基等のアリールスルホン酸基が挙げられる。

【0013】

本発明の反応において使用するアルデヒド化合物は、前記の一般式(2)で示される。その一般式(1)において、Rは、前記と同義である。

【0014】

前記アルデヒド化合物の使用量は、アルデヒド換算で、3-ブテン-1-オール1モルに対して、好ましくは1.0～5.0モル、更に好ましくは1.1～2.0モルである。

【0015】

本発明の反応において使用する有機スルホン酸としては、例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等のアルキルスルホン酸類；ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、p-クロロベンゼンスルホン酸、p-プロモベンゼンスルホン酸等のアリールスルホン酸類が挙げられる。

【0016】

前記有機スルホン酸の使用量は、3-ブテン-1-オール1モルに対して、好ましくは1.0～5.0モル、更に好ましくは1.1～2.0モルである。

【0017】

本発明の反応は、有機溶媒の存在下にて行うのが望ましい。使用される有機溶媒としては、反応を阻害しないものならば特に限定されず、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素類；クロロホルム、ジクロロエタン等のハロゲン化脂肪族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のカルボン酸エステル類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類；アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類が挙げられるが、好ましくは芳香族炭化水素類、エーテル類、カルボン酸エステル類、更に好ましくは芳香族炭化水素類が使用される。これらの有機溶媒は、単独又は二種以上を混合して使用しても良い。

【0018】

前記有機溶媒の使用量は、反応液の均一性や攪拌性により適宜調節するが、3-ブテン-1-オール1gに対して、好ましくは0.1～50ml、更に好ましくは0.1～10mlである。

【0019】

本発明の反応は、例えば、3-ブテン-1-オール、アルデヒド化合物、有機スルホン酸及び有機溶媒を混合して、攪拌しながら反応させる等の方法によって行われる。その際の反応温度は、好ましくは10～80℃、更に好ましくは20～60℃であり、反応圧力は特に制限されない。

【0020】

なお、最終生成物である2-置換テトラヒドロピラン-4-スルホネートは、例えば、反応終了後、濾過、濃縮、蒸留、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の一般的な方法によって単離・精製される。

【実施例】

【0021】

次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

【0022】

実施例1 (2-メチルテトラヒドロピラン-4-スルホネートの合成)

攪拌装置、温度計、還流冷却器及び滴下漏斗を備えた100mlのガラス製フラスコに、3-

ブテン-1-オール5.00g(69.3mmol)、パラアルデヒド(アセトアルデヒド三量体) 3.67g(アセトアルデヒド換算で83.4mmol)及びトルエン50mlを加え、窒素雰囲気にて、攪拌しながらメタンスルホン酸7.99g(83.1mmol)をゆるやかに滴下し、55℃で4時間反応させた。反応終了後、得られた反応液に、飽和塩化ナトリウム水溶液50mlを加え、酢酸エチル50mlで抽出した。次いで、抽出液を1mol/l水酸化ナトリウム水溶液及び飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。濾過後、減圧下で濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒;ヘキサン:酢酸エチル=10:1→3:1)で精製し、薄黄色液体として、2-メチルテトラヒドロピラン-4-スルホネート8.79gを得た(単離収率:65%)。

2-メチルテトラヒドロピラン-4-スルホネートは、以下の物性値で示される新規な化合物である。

【0023】

CI-MS(m/e); 195(M+1)

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)); 1.23(3H, d,  $J=6.0\text{Hz}$ )、1.44~1.56(1H, m)、1.76~1.81(1H, m)、2.02~2.16(2H, m)、3.03(3H, s)、3.45~3.51(2H, m)、4.00~4.06(1H, m)、4.75~4.83(1H, m)

【産業上の利用可能性】

【0024】

本発明は、2-置換テトラヒドロピラニル-4-スルホネート及びその製法に関する。2-置換テトラヒドロピラニル-4-スルホネートは、医薬・農薬等の原料や合成中間体として有用な化合物である。

## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 本発明の課題は、温和な条件下、簡便な方法によって、2-置換テトラヒドロピラニル-4-スルホネートを高収率で製造出来る、工業的に好適な2-置換テトラヒドロピラニル-4-スルホネート及びその製法を提供するものである。

【解決手段】 本発明の課題は、一般式 (1)

【化1】



(式中、Rは、炭化水素基、Xは、有機スルホン酸基を示す。)

で示される2-置換テトラヒドロピラニル-4-スルホネートによって解決される。

本発明の課題は、又、3-ブテン-1-オールに、一般式 (2)

【化2】



(式中、Rは、前記と同義である。)

で示されるアルデヒド化合物及び有機スルホン酸を反応させることを特徴とする、2-置換テトラヒドロピラン-4-スルホネートの製法によっても解決される。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-079883
受付番号	50400456364
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成16年 3月22日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 3月19日



特願 2 0 0 4 - 0 7 9 8 8 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 0 2 0 6 ]

1. 変更年月日	2 0 0 1 年   1 月   4 日
[変更理由]	住所変更
住 所	山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6
氏 名	宇部興産株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**